

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651080

研究課題名(和文) その場接触分解によるバイオオイル高効率アップグレーディング法の開発と機構解明

研究課題名(英文) Characteristics of in-situ reforming of the products from fast pyrolysis of ligno-cellulosic biomass to aromatic compounds over zeolite catalysts

研究代表者

則永 行庸 (Norinaga, Koyo)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：00312679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リグノセルロースバイオマスやその構成成分を急速熱分解して得られる揮発成分のその場接触改質特性を、揮発成分とチャーを分離して追跡可能な二段反応器を用いて調べ、芳香族化合物生成反応機構について検討し、以下の様な成果を得た。ゼオライト触媒を用いたバイオマス急速熱分解生成物の接触改質により、芳香族化合物を高収率で得た。特に、HZSM-5を用いた場合、550℃で26%(炭素モル基準)もの高収率で芳香族化合物を得た。本反応系の効果はセルロースに対し顕著で、芳香族化合物への転換率は30%以上であった。アルキンやジエン炭化水素化合物を中間体として芳香族化合物へ転換することを初めて見出した。

研究成果の概要(英文)：Characteristics of in-situ catalytic reforming of the products derived from fast pyrolysis of biomass were studied with an originally designed analytical pyrolysis technique. The volatile products derived from biomass as well as synthetic cellulose, xylan, and lignin were converted using a two-stage tubular reactor at 550 °C over various zeolite catalysts. HZSM-5 exhibited a best performance in converting the biomass into aromatic hydrocarbons with the selectivity of 26% on feedstock carbon basis. The HZSM-5 had a significant effect for cellulose, showing that more than 30% of carbon in cellulose was converted into aromatic hydrocarbons. A reaction pathway analysis for reforming of volatiles suggested that alkyne and diene such as acetylene, propyne, and cyclopentadiene are the important precursors of the major aromatic hydrocarbon products such as benzene, toluene, and naphthalene. The formations of those intermediates were also confirmed experimentally.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：再生可能資源 バイオオイル 固体酸触媒 接触改質 基幹化学製品

### 1. 研究開始当初の背景

人類のサステナブルな発展のためには、化石資源などの枯渇性資源から太陽光、水力、風力、バイオマスなどの再生可能エネルギーへのシフトが必要不可欠である。2009年の国際エネルギー機関 (International Energy Agency: IEA) のレポートによると、現在、世界の一次エネルギーに占める再生可能エネルギーの割合は13%である。そのうち77%がバイオマスエネルギー由来であり、そのうちの実に9割近くを草本・木質バイオマス (Lignocellulosic Biomass) が占めている。このような現状を踏まえると、草本・木質バイオマスが将来の再生可能エネルギー源の本命であることに、少なくとも短期的には疑いはない。

バイオマスのエネルギー利用としては、燃焼やガス化を通じた熱および電気エネルギーへの変換が盛んに行われている。また石油代替という観点から液体燃料への変換も検討されている。草本・木質バイオマスからの液体燃料製造は、酵素糖化、発酵によるバイオエタノール製造、急速熱分解によるバイオオイル製造の2つに大別される。砂糖や澱粉などの可食性バイオマスを原料とする第一世代バイオエタノールに対し、は第二世代バイオエタノールと位置づけられており、国内外で活発に研究開発が実施されている。これに対し、は1980年代にカナダ Waterloo 大学の Scott 教授によって提案され、その後英国 Aston 大学の Bridgewater 教授が世界レベルでネットワークを立ち上げてバイオオイル製造技術の展開が図られている。熱分解によるバイオオイル製造の研究開発は日本と比較して欧米では盛んに実施されている。最近米国では、バイオエタノールよりも熱分解によるバイオオイルのほうが本命であるという政策立案もなされている。その理由として、製造プロセスのシンプルさと、より高いエネルギー変換効率があげられる。

しかしながら、バイオマスは含酸素官能基が多く、熱分解バイオオイルは、石油系オイルと比較して劣質であり、そのまま燃料として使用するのは困難である。これらの欠点を克服するために、水素化分解やアルコールを用いたエステル化等のアップグレードが活発に検討されているが、いずれも水素やメタノールなどの2次エネルギーや化成品を外部から投入する必要があるため、エネルギー効率やコストの観点からはベストな選択肢とは言えない。

そこで本研究では、バイオマス急速熱分解生成物の組成に着目し、生成物に含まれる化学種間での反応で脱酸素化や酸性官能基の中性化を実現できないかと考えた。通常、バイオオイルはバイオマス急速熱分解生成物中の凝縮成分を回収したものであるが、非凝縮性成分中には、水素、一酸化炭素、メタンなどの主生成物の他にエチレンやプロピレンといったオレフィンも含まれる。そこで、

急速加熱生成物を冷却凝縮させることなく、適切な酸触媒存在下、その場で接触改質を行えば、外部からの水素やアルコール導入に頼らずとも、熱分解生成物にもともと含まれる水素やオレフィンとの反応で含酸素官能基の分解や中性化が起こると予想した。また、本反応系の場合、バイオマス熱分解ガスの持つ顕熱を接触改質反応に利用できるため、より高いエネルギー効率も期待できる。

### 2. 研究の目的

リグノセルロース系バイオマスの急速熱分解において生成する揮発成分を、冷却して得られるバイオオイルは石油系オイルと比較して劣質であり、種々のアップグレード法が検討されている。なかでも、セルロースと固体酸触媒 (HZSM-5) の混合粒子の急速加熱により、原料炭素モル基準で約30%もの高収率で芳香族化合物を生成したという報告が注目されている。芳香環を持たないセルロースから芳香族炭化水素への高選択転換における反応機構に関心が集まっているが、既報で用いられた手法の場合、接触時間の制御が困難なばかりでなく、系内に共存する揮発成分とチャー (炭化物) との相互作用を無視できないため、実験結果に基づく反応機構の推定が困難である。加えて、本反応系において実バイオマスをを用いた検討はなされていない。そこで、本研究では、リグノセルロース系バイオマス、およびその構成成分を急速熱分解して得られる揮発成分の in-situ 接触改質特性を、揮発成分とチャーを分離して追跡可能な二段反応器を用いて調べ、芳香族化合物生成反応機構について検討することを目的とする。

### 3. 研究の方法

図1に実験装置の概略を示す。スギおが粉および試薬セルロース、リグニン、キシラン (ヘミセルロースモデル物質) を試料とした。約1 mgの試料を目開き45 μmのSUS316メッシュに包み、管状反応器上部に固定し、電気炉によりあらかじめ550に加熱した反応器下部に落下させ、急速熱分解した。急速熱分解により生成した揮発成分は、石英ウールによりチャーと直ちに分離し、下流に充填してある触媒と接触させた。触媒にはシリカ/アルミナ比、細孔、骨格構造の異なる5種のゼオライト触媒を用いた。生成ガスは反応器と直結したGC (検出器: TCD, FID, MS) に導入し分析した。

### 4. 研究成果

図2にスギおが粉急速熱分解生成物の in-situ 接触改質における生成物分布を示す。接触改質により炭化水素化合物収率および芳香族化合物収率 ( $Y_{aroma}$ ) は、触媒種によらず無触媒改質よりも明らかに高くなった。特に、HZSM-5を用いて改質した場合、 $Y_{aroma}$

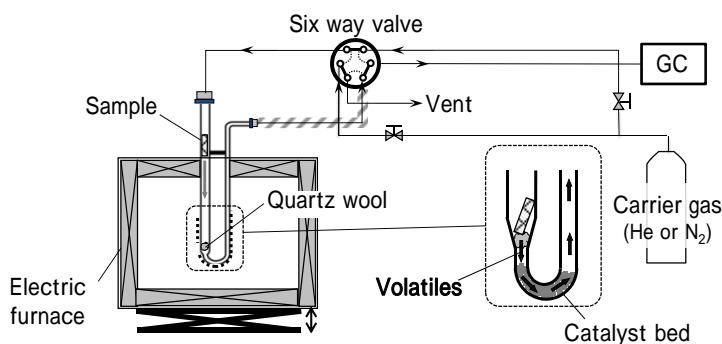


図 1. バイオマス急速熱分解生成物の改質特性分析装置。

は無触媒改質の 4.6% に対し最大の 26% に増加した。加えて、シリカ/アルミナ比が小さな触媒ほど含酸素化合物がより顕著に分解した。しかし、シリカ/アルミナ比が同程度でも、生成物分布が異なることから、ゼオライトの骨格構造も改質特性に影響を及ぼすことがわかる。

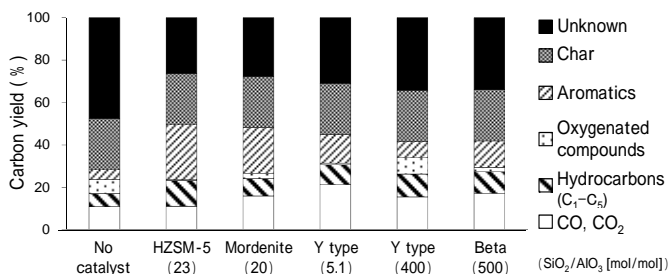


図 2. スギ急速熱分解生成物の in-situ 接触改質における生成物分布に及ぼす触媒種の影響 (550 °C, 触媒量 0.11 g)

スギおが粉急速熱分解生成物をゼオライト触媒で改質した場合の  $Y_{aroma}$  の増加に寄与するバイオマス構成成分を明らかにするために、HZSM-5 を用いてセルロース、リグニン、キシランの急速熱分解生成物の接触改質特性を調査した結果を図 3 に示す。いずれの試料においても、 $Y_{aroma}$  は増加した。特に、セルロースの場合、 $Y_{aroma}$  は無触媒改質の約 1% から約 30% まで増加した。 $Y_{aroma}$  の主な内訳はベンゼン 7.4%、トルエン 9.3%、ナフタレン 4.7% であった。スギは約 60 wt% セルロースを含むことから、スギ急速熱分解生成物を HZSM-5 により改質した際に得られる高い  $Y_{aroma}$  は、セルロースの分解に起因すると考えられる。

HZSM-5 の接触改質により、低級の炭化水素化合物が芳香族化合物へ転換する反応はアルケン ( $C_6-C_8$ ) の生成、環化、脱水素より成り立つと考えられている。この機構に基づけば、芳香族化合物を生成する際にシクロヘキサンやシクロヘキセンが中間体として生成される。しかし、本実験において、シクロヘキサンやシクロヘキセンといった化合物の生成は確認できなかった。そこで、当研究室がセルロース無触媒気相反応の素反応解析

結果に基づき提案したセルロースから芳香族化合物へと至る反応経路について本接触改質反応系における芳香族生成機構を検討した (図 4)。この機構に基づけば、セルロース初期熱分解生成物がベンゼン、トルエン、ナフタレンに至るまでに、アセチレン、プロピン、シクロペンタジエンといったアルキンやジエン炭化水素化合物を中間体として經由することが予想される。

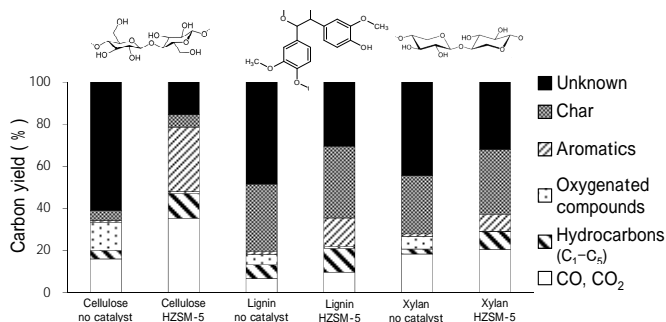


図 3. HZSM-5 を用いたセルロース、リグニン、キシラン急速熱分解生成物の in-situ 接触改質における生成物分布 (550 °C, 触媒量 0.11 g)

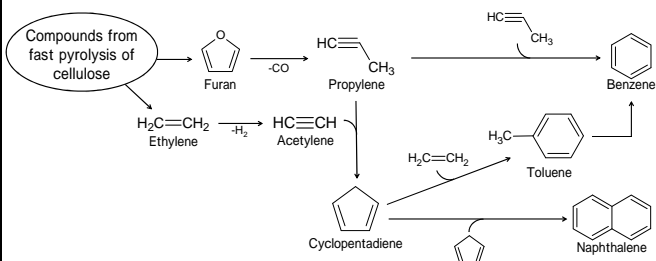


図 4. セルロース無触媒気相熱分解における芳香族化合物生成反応機構

しかし、HZSM-5 を 0.11 g 使用した場合、プロピンの収率は 1.2% であったが、アセチレン、シクロペンタジエン収率は検出限界 0.01% 以下であった。そこで、触媒量を 0.012-0.11 g の範囲で変化させ、生成物分布を調査したところ、図 5 に示すようにアセチレンとシクロペンタジエンが、触媒が少ない領域で生成していることが明らかとなった。加えて、触媒が多い領域では、触媒量の増加に伴い、アセチレン、シクロペンタジエン、プロピンの収率は減少し、 $Y_{aroma}$  は増加した。本研究で示された結果は、酸触媒上においてもアルキンやジエン炭化水素化合物を經由する反応経路が芳香族化合物の生成に対して重要な役割を果たすことを初めて示したものである。

以上、ゼオライト触媒を用いたバイオマス急速熱分解生成物の in-situ 接触改質により、芳香族化合物を高い収率で得られた。特に、HZSM-5 を用いたセルロース急速熱分解生成

物の in-situ 接触改質では、26%もの高収率で芳香族化合物を生成した。バイオマス構成成分の中では、特にセルロースが原料の約30%（炭素モル基準）が芳香族化合物へと変換した。加えて、芳香族化合物へ転換する際に、アルキンやジエン炭化水素化合物を中間体として経由することを見出した。

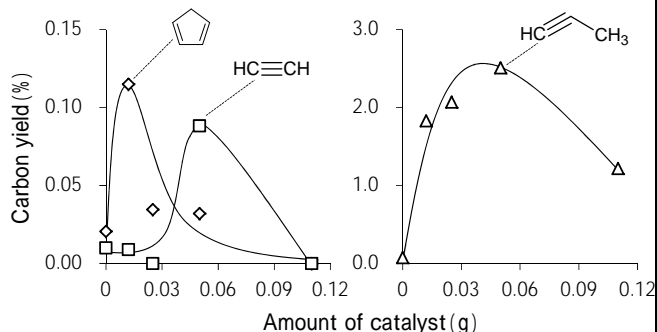


図5 HZSM-5を用いたセルロース急速熱分解生成物の in-situ 接触改質におけるアセチレン、プロピン、シクロペンタジエン収率に及ぼす触媒量の影響（550℃，触媒量 0.012-0.11 g）

本研究に関しては、以下の受賞があった。  
2014年2月26日 日本エネルギー学会 平成25年度 奨励賞  
上村 和大（修士課程1年）「ゼオライト触媒を用いたバイオマス急速熱分解生成物の in-situ 接触改質特性および反応機構」

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計5件)

則永 行庸, 炭素資源熱化学反応の理解と予測.九州大学炭素資源国際教育研究センターNewsletter No.11, 2014.2 発行 査読無

<http://cr.cm.kyushu-u.ac.jp/doc/newslatter/Newsletter11.pdf>

Li-xin Zhang, Toru Matsuhara, Shinji Kudo, Naoto Tsubouchi, Jun-ichiro Hayashi, Yasuo Ohtsuka and Koyo Norinaga. Catalytic effects of Na and Ca from inexpensive materials on in-situ steam gasification of char from rapid pyrolysis of low rank coal in a drop-tube reactor. Fuel Processing Technology, 113:1-7(2013) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.009>

Yong Huang, Koyo Norinaga, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi, Keiji Tomura, Satoshi Horiuchi, Nubuo Takasu. Process Development toward Efficient Charcoal Production from Biomass using Moving Bed Pyrolyzer. Journal of the Society of Powder Technology, Japan, Vol.50 No.3:173-181(2013) 査

読有

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/sptj/50/3/50\\_173/pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/sptj/50/3/50_173/pdf)

則永 行庸, バイオマス熱化学反応の理解と予測. 化学工学 Vol.77(9): 646 - 649 (2013) 査読有

[http://www.scej.org/kagakukogaku\\_shi/index.html](http://www.scej.org/kagakukogaku_shi/index.html)

Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Applications of Catalysis in the Selective Conversion of Lignocellulosic Biomass by Pyrolysis. Journal of Novel Carbon Resource Sciences Vol.6 :1-8(2012) 査読有

[http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp/assets/files/JNCRS/JNCRS\\_Vol6\\_01-08.pdf](http://ncrs.cm.kyushu-u.ac.jp/assets/files/JNCRS/JNCRS_Vol6_01-08.pdf)

### 〔学会発表〕(計3件)

Kazuhiro Uemura, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Koyo Norinaga, Experimental investigations for the reaction pathways leading to aromatic hydrocarbons in in-situ reforming of products derived from fast pyrolysis of biomass over zeolite catalysts, The 26th International Symposium on Chemical Engineering, 2013.12.07. (Pusan, South Korea)

Kazuhiro Uemura, Koyo Norinaga, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Hisahiro Einaga, Experimental Investigation for the Conversion Characteristics of Products from Fast Pyrolysis of Biomass to Aromatic Compounds over Zeolite Catalyst, 第12回日中石炭・C1化学シンポジウム, 2013.10.30. (福岡)

上村 和大, 則永 行庸, 工藤 真二, 林潤一郎, 永長 久寛, ゼオライト触媒を用いたバイオマス急速熱分解生成物の in-situ 接触改質特性および反応機構, 第22回日本エネルギー学会大会, 2013.08.06. (東京)

### 〔図書〕(計0件)

### 〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: バイオマス炭化方法及びバイオマス炭化装置

発明者: 戸村 啓二, 則永 行庸ら

権利者: JFE エンジニアリング, 九州大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2012/083329

出願年月日: 2012年12月21日

国内外の別: PCT 加盟国

### 〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.carbonres.com/>

則永 行庸 ホームページ

[http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/hayashi/kn/norinaga\\_jap.html](http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/hayashi/kn/norinaga_jap.html)

九州大学研究者情報（則永 行庸）

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003438/>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

則永 行庸（NORINAGA, Koyo）

九州大学先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：00312679

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

林 潤一郎（HAYASHI, Jun-ichiro）

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：60218576

工藤 真二（KUDO, Shinji）

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：70588889